

**Filière SMPC – S1 Thermochimie**  
**Corrigé -Série 3**

**Exercice 1**

1-  $S^\circ(\text{gaz}) > S^\circ(\text{liquide})$  car l'état gazeux est plus désordonné que l'état liquide  
 $\rightarrow S^\circ_1 = 69,9 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} = S^\circ(\text{H}_2\text{O}, l)$  et  $S^\circ_2 = 188,72 \text{ J/K.mol} = S^\circ(\text{H}_2\text{O}, g)$

2-

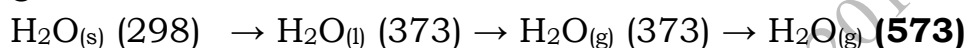
$$\Delta_r v_g(a) = 3/2 ; \Delta_r v_g(b) = -2 \text{ et } \Delta_r v_g(c) = 0$$

$\Delta_r S^\circ(a) > 0$  : augmentation du désordre car  $\Delta_r v_g(a) > 0$

$\Delta_r S^\circ(b) < 0$  : diminution du désordre car  $\Delta_r v_g(b) < 0$

$\Delta_r S^\circ(c)$  faible : faible variation du désordre car  $\Delta_r v_g(c) = 0$ .

3-



$$S^\circ_{573}(\text{H}_2\text{O}, g) = S^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}, l) + \int_{298}^{373} \frac{C_p(\text{H}_2\text{O}, l)}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\circ_{373}(\text{H}_2\text{O})}{373} + \int_{373}^{573} \frac{C_p(\text{H}_2\text{O}, l)}{T} dT$$

$$S^\circ_{573}(\text{H}_2\text{O}, g) = \underline{\underline{209,37 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}}}$$

**Exercice 2**

$$\Delta_r S^\circ_{298} = S^\circ(\text{CH}_3\text{OH}, l) - \frac{1}{2} S^\circ(\text{O}_2, g) - S^\circ(\text{C}, gr) - 2S^\circ(\text{H}_2, g)$$

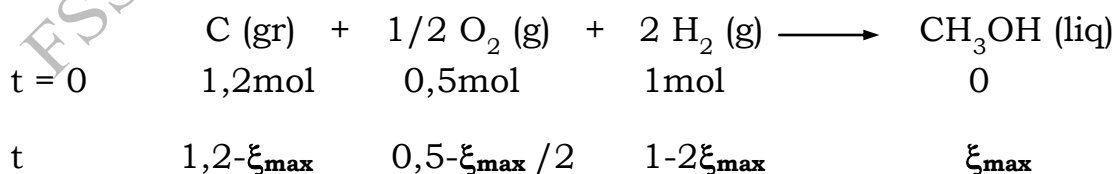
$$\Delta_r S^\circ_{298} = \underline{\underline{-242,86 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}}}$$

$$\Delta_r S^\circ_{400} = \Delta_r S^\circ_{298} + \int_{298}^{400} \frac{C_p(\text{CH}_3\text{OH}, g) - 2C_p(\text{H}_2, g) - 1/2 C_p(\text{O}_2, g) - C_p(\text{C}, gr)}{T} dT$$

$$+ \frac{\Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{OH}, g) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{OH}, l)}{298}$$

$$\Delta_r S^\circ_{400} = \underline{\underline{-126,21 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}}}$$

$$\Delta S^\circ_{\text{syst.réact}} = \xi_{\text{max}} \cdot \Delta_r S^\circ_{400}$$



$$\xi_{\text{max}} = \underline{\underline{0,5 \text{ mol}}} \quad (\xi_{\text{max}} \text{ est calculé à partir du réactif limitant: } \text{H}_2(g))$$

$$\Delta S^\circ_{\text{syst.réac}} = \underline{\underline{-63,11 \text{ J.K}^{-1}}}$$

### Exercice 3

**1-a.**  $\Delta_r H^\circ_{298} = \Delta_f H^\circ(\text{HBr}, g) + \Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{Br}, g) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4, g) - \Delta_f H^\circ(\text{Br}_2, g)$   
 $\Delta_r H^\circ_{298} = -30 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$\Delta_r H^\circ_{298} < 0$  : la réaction est exothermique.

**1-b.**  $\Delta_r G^\circ_{298} = \Delta_f G^\circ(\text{HBr}, g) + \Delta_f G^\circ(\text{CH}_3\text{Br}, g) - \Delta_f G^\circ(\text{CH}_4, g) - \Delta_f G^\circ(\text{Br}_2, g)$   
 $\Delta_r G^\circ_{298} = -33,84 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$\Delta_r G^\circ_{298} < 0$  : la réaction est spontanée dans les conditions standard à  $T=298\text{K}$ .

**2-a.**  $\Delta_r G^\circ_T = \Delta_r H^\circ_T - T\Delta_r S^\circ_T \rightarrow \Delta_r S^\circ_T = \frac{\Delta_r H^\circ_T - \Delta_r G^\circ_T}{T}$

$\Delta_r S^\circ_{298} = \frac{\Delta_r H^\circ_{298} - \Delta_r G^\circ_{298}}{298} = 0,01288 \text{ kJ/K.mol} \quad \Delta_r S^\circ_{298} = 12,9 \text{ J/K.mol}$

$\Delta_r S^\circ_{298} = S^\circ_{298}(\text{HBr}, g) + S^\circ_{298}(\text{CH}_3\text{Br}, g) - S^\circ_{298}(\text{CH}_4, g) - S^\circ_{298}(\text{Br}_2, g)$

$S^\circ_{298}(\text{Br}_2, g) = S^\circ_{298}(\text{HBr}, g) + S^\circ_{298}(\text{CH}_3\text{Br}, g) - S^\circ_{298}(\text{CH}_4, g) - \Delta_r S^\circ_{298}$

$S^\circ_{298}(\text{Br}_2, g) = 245,4 \text{ J/K.mol}$

**2-b.**  $\text{Br}_2(298\text{K}, \text{liq}) \rightarrow \text{Br}_2(298\text{K}, g)$  (T fixe et l'état physique change)

$S^\circ_{298}(\text{Br}_2, g) - S^\circ_{298}(\text{Br}_2, \text{liq}) = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\circ_{298}}{298} \rightarrow S^\circ_{298}(\text{Br}_2, \text{liq}) = S^\circ_{298}(\text{Br}_2, g) - \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\circ_{298}}{298}$

$S^\circ_{298}(\text{Br}_2, \text{liq}) = 141,7 \text{ J/K.mol}$

$\text{Br}_2(273\text{K}, \text{liq}) \rightarrow \text{Br}_2(298\text{K}, \text{liq})$  (même état physique et T change)

$S^\circ_{298}(\text{Br}_2, \text{liq}) - S^\circ_{273}(\text{Br}_2, \text{liq}) = \int_{273}^{298} C_p(\text{Br}_2, \text{liq}) \frac{dT}{T}$

$\rightarrow S^\circ_{273}(\text{Br}_2, \text{liq}) = S^\circ_{298}(\text{Br}_2, \text{liq}) - C_p(\text{Br}_2, \text{liq}) \ln \frac{298}{273}$

$S^\circ_{273}(\text{Br}_2, \text{liq}) = 135,08 \text{ J/K.mol}$

### Exercice 4

(1) :  $Kp_1 = \frac{P_{\text{HCl}}^2}{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{Cl}_2}} \quad (2) : Kp_2 = \frac{P_{\text{H}_2}^{1/2} P_{\text{Cl}_2}^{1/2}}{P_{\text{HCl}}} = \frac{1}{\sqrt{Kp_1}} ; \Delta_r G^\circ_2 = -\frac{1}{2} \Delta_r G^\circ_1$

(3) :  $Kp_3 = P_{\text{O}_2}^{1/2} \cdot P_{\text{H}_2} \quad \text{H}_2\text{O} \text{ est liquide pur} \rightarrow \text{activité} = 1$

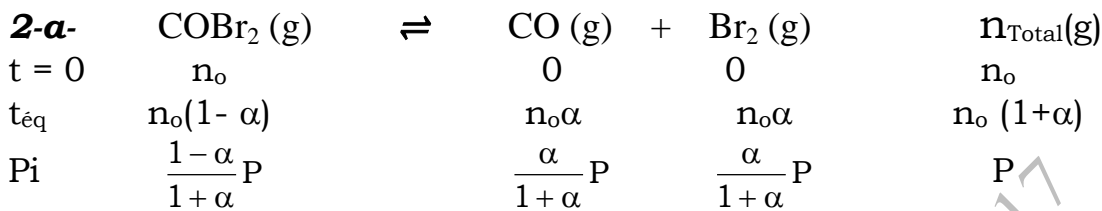
(4) : Si  $\text{H}_2\text{O}$  majoritaire(solvant) et  $\text{H}_2\text{O}_2$  minoritaire (soluté)

$\rightarrow a(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ et } a(\text{H}_2\text{O}_2) = [\text{H}_2\text{O}_2] \rightarrow Kp_4 = \frac{P_{\text{O}_2}}{[\text{H}_2\text{O}_2]^2}$

$$(5) K_5 = \frac{P_{N_2}^2 \cdot [H_2O_2]^{1/2}}{P_{NO} \cdot [HN_3]} \text{ car } HN_3 \text{ et } H_2O_2 \text{ sont miscibles} \quad (6): K_6 = P_{CO}^4$$

### Exercice 5

1-  $K_{p_T} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_T^0}{RT}\right) \rightarrow K_p = 0,19$



b-  $PV = n_{total}(g) \cdot RT \quad P = n_0(1+\alpha) \frac{RT}{V}$

c-  $K_p = \frac{P_{CO} \cdot P_{Br_2}}{P_{COBr_2}} \quad K_p = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} P \quad \text{OU} \quad K_p = n_0 \frac{RT}{V} \cdot \frac{\alpha^2}{1-\alpha}$

d-  $\alpha^2 + \frac{K_p V}{n_0 RT} \alpha - \frac{K_p V}{n_0 RT} = 0 \quad \text{ou} \quad \alpha^2 + 0,16 \alpha - 0,16 = 0 \rightarrow \alpha = 0,33$

( $K_p = 0,19$  ;  $V = 3L$  ;  $n_0 = 0,125 \text{ mol}$  ;  $R = 0,082 \text{ L.atm.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ )

e-  $d = \frac{M_{gaz}}{M_{air}}$

$$d = \frac{\sum x_i \cdot M_i}{M_{air}} \rightarrow d = \frac{x_{CO} M_{CO} + x_{Br_2} M_{Br_2} + x_{COBr_2} M_{COBr_2}}{29}$$

$x_{CO} = x_{Br_2} = \frac{\alpha}{1+\alpha} = 0,25 \quad \text{et} \quad x_{COBr_2} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} = 0,5 \quad d = 4,86$

### Exercice 6

1-a-  $\Delta_r H^\circ_{298} = -\Delta_f H^\circ_{298, CH_4(g)} = \underline{74,8 \text{ kJ.mol}^{-1}}$

$\Delta_r S^\circ_{298} = 2S^\circ(H_2, g) + S^\circ(C, gr) - S^\circ(CH_4, g) = \underline{80,1 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}}$

$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$

$\Delta_r G^\circ_{298} = \Delta_r H^\circ_{298} - 298 \cdot \Delta_r S^\circ_{298} = \underline{50,93 \text{ kJ.mol}^{-1}}$

1-b-  $\Delta_r H^\circ_{298} > 0$  : la réaction est endothermique

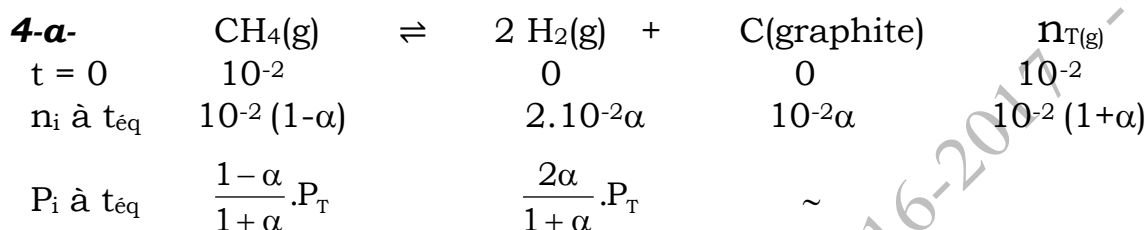
$\Delta_r G^\circ > 0$  : la réaction est non spontanée à  $T = 298 \text{ K}$  et  $P = 1 \text{ bar}$

**2-** A l'équilibre  $K_{p_T} = \exp\left(\frac{-\Delta_r G_T^\circ}{RT}\right)$  ;  $K_{p_1} = \exp\left(\frac{-50,93}{8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 298}\right) = \underline{\underline{1,18 \cdot 10^{-9}}}$

$K_p$  est très faible : la réaction est quasi-totale dans le sens inverse.

**3 -** D'après la relation de Van't Hoff :  $\frac{d \ln K_{p_T}}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$

$$\ln \frac{K_{p_1}}{K_{p_2}} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left[ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \quad \text{et} \quad \frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} + \frac{R}{\Delta_r H^\circ} \cdot \ln \frac{K_{p_1}}{K_{p_2}} \quad \rightarrow \underline{\underline{T_2 = 1239 \text{ K}}}$$

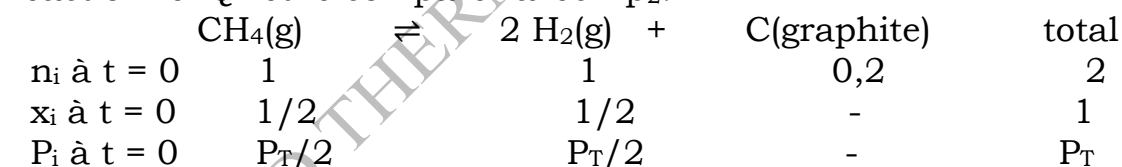


$$K_{p_2} = \frac{P_{H_2}^2}{P_{CH_4}} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} P_T \quad \text{et} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_{p_2}}{4P_T + K_{p_2}}} \quad \alpha = 0,84 \quad (84\% \text{ de } \text{CH}_4 \text{ est dissocié})$$

**4-b-**

$$\begin{aligned} n(\text{CH}_4(\text{g})) &= 10^{-2} (1-\alpha) = \underline{\underline{1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}} \\ n(\text{H}_2(\text{g})) &= 2 \cdot 10^{-2} \alpha = \underline{\underline{1,68 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}} \\ n(\text{C}(\text{gr})) &= 10^{-2} \alpha = \underline{\underline{8,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}} \end{aligned}$$

**5-** Pour déterminer le sens de la réaction il faut calculer le quotient réactionnel  $Q_r$  et le comparer avec  $K_{p_2}$ .



$$Q_r = \frac{P_{H_2}^2}{P_{CH_4}} = \frac{P_T}{2} = 0,5 \quad (P_T, P_{H_2} \text{ et } P_{CH_4} \text{ sont les pressions initiales : à } t = 0)$$

$K_{p_2} = 10 \rightarrow \text{on a } Q_r < K_p \rightarrow \text{La réaction a lieu dans le sens direct (sens 1)}$

**6-a-**  $\Delta_r H^\circ_{298} > 0 \rightarrow \frac{d \ln K_{p_T}}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} > 0 \Rightarrow K_p \text{ est une fonction croissante de } T$   
 $\Rightarrow$  si  $T$  diminue,  $K_p$  diminue.

$\Rightarrow$  L'équilibre se déplace dans le sens (2)  $\Rightarrow$  la diminution de  $T$  à pression constante n'augmente pas la production du dihydrogène.

**6-b-**  $P$  diminue à  $T$  constant, l'équilibre se déplace dans le sens de l'augmentation du nombre de moles gazeuses  $\Rightarrow$  c'est le sens (1) car  $\Delta_r \nu_g = 1 > 0 \Rightarrow$  la formation de l'hydrogène sera favorisée.

$$\Rightarrow K_p = K_x \cdot P_T$$

$\Rightarrow$  si  $P_T$  diminue,  $K_x$  doit augmenter (car  $K_p$  est cte à T cte )

$\Rightarrow$  l'équilibre se déplace dans le sens (1)  $\Rightarrow$  augmentation de la production de  $H_2$ .

**6-c-** A T et P constantes ou à T et V constants, la diminution de la quantité du carbone graphite n'a pas d'effet sur l'équilibre car il intervient dans l'expression de la constante d'équilibre par son activité qui est égale à 1.

### Exercice 7

	$NH_4 I(s)$	$\rightleftharpoons$	$NH_3(g)$	+	$HI(g)$	$n_T(g)$
t = 0	excès		0		0	0
ni à $t_{eq}$	excès - $\xi$		$\xi$		$\xi$	$2\xi$
xi à $t_{eq}$	-		$\frac{\xi}{2\xi} = \frac{1}{2}$		$\frac{\xi}{2\xi} = \frac{1}{2}$	
Pi à $t_{eq}$			$\frac{P_T}{2}$		$\frac{P_T}{2}$	

#### 1- Variance

$$V = N - r - m + p - \varphi \quad \text{ou} \quad V = F - R$$

$$N = 3 ; r = 1$$

$$m = 1 \quad (P(NH_3) = P(HI))$$

$$p = 2 \quad (P \text{ et } T)$$

$$\varphi = 2$$

$$V = 3 - 1 - 1 + 2 - 2$$

$$V = F - R$$

$$F = 4 : T, P_T, P(NH_3) \text{ et } P(HI)$$

$$R = 3 : K_p = f(T), P = \sum P_i \text{ et } P(NH_3) = P(HI)$$

$$V = 4 - 3$$

**V = 1** Le système est monovariant

#### Commentaire de la valeur de V :

Un seul facteur d'équilibre peut être fixé arbitrairement sans que l'équilibre ne soit détruit (ou la connaissance d'un seul facteur suffit pour déterminer l'état du système à l'équilibre)

**2-**  $K_{p1} = P_{NH_3} \cdot P_{HI}$  ;  $P_T = P_{NH_3} + P_{HI}$  et  $P_{NH_3} = P_{HI}$  donc  $P_{NH_3} = P_{HI} = \frac{P_T}{2}$

$$K_{p1} = \frac{P_T^2}{4}$$

**3-a-**  $K_{pT} = \exp\left(\frac{-\Delta_r G_T^0}{RT}\right)$   $K_{p1} = \exp\left(\frac{2,67}{8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 603}\right) = 1,7$

**3-b-**  $K_{p1} = \frac{P_T^2}{4}$  donc  $P_T = 2\sqrt{K_{p1}}$

A  $T = 603K \rightarrow P_T = \mathbf{2,61 \text{ bar}}$

**3-c-**  $\xi = n_{(NH_3)} = n_{(HI)}$  et

$$K_{p1} = n_{NH_3} \cdot n_{HI} \cdot \left(\frac{RT}{V}\right)^2 = \left(\xi \frac{RT}{V}\right)^2 \rightarrow \xi = \frac{V}{RT} \sqrt{K_{p1}} , \quad \xi = \mathbf{0,053 \text{ mol}}$$

**3-d-** la densité d'un mélange de gaz = le rapport de la masse molaire du mélange sur la masse molaire de l'air.

La masse molaire du mélange gazeux  $M_{\text{gaz}} = \sum x_i \cdot M_i$

$$d_{\text{gaz}} = \frac{M_{\text{gaz}}}{M_{\text{air}}} = \frac{x_{\text{NH}_3} \cdot M_{\text{NH}_3} + x_{\text{HI}} \cdot M_{\text{HI}}}{29}$$

$$x_{\text{NH}_3} = x_{\text{HI}} = 1/2 \quad (\text{voir tableau d'avancement}) \rightarrow \mathbf{d_{\text{gaz}} = 2,5}$$

**4-a-** à  $T = 800 \text{ K}$   **$P'_T = 3,12 \text{ bar}$**

$$K_{p_2} = \left( \frac{P'_T}{2} \right)^2 = 2,43$$

**4-b-** D'après la relation de Van't Hoff :  $\frac{d \ln K_{p_T}}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$

$$\Delta_r H^0 = \frac{T_2 \cdot T_1}{T_1 - T_2} \cdot R \cdot \ln \frac{K_{p_1}}{K_{p_2}} \quad \Delta_r H^0 = \mathbf{7,27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

**4-c-** la variance  $V = 1$  et comme  $T$  est fixée, on ne peut pas fixer un autre facteur d'équilibre.

Si on impose une pression supérieure à la pression d'équilibre ( $P = 3,12 \text{ bar}$ ), ce dernier sera détruit puisque le système est monovariant.

En effet si  $P > P_{T(\text{eq})}$ , l'équilibre se déplace dans le sens où il y a diminution du nombre de moles gazeuses, c'est-à-dire le sens de formation de  $\text{NH}_4\text{I (s)}$  jusqu'à disparition de  $\text{NH}_3$  et de  $\text{HI}$ .

**5-** Calcul du quotient réactionnel à  $T = 800 \text{ K}$

$$Q_r = n_{\text{NH}_3} \cdot n_{\text{HI}} \cdot \left( \frac{RT}{V} \right)^2 = 10^{-2} \cdot 10^{-2} \cdot \left( \frac{0,082 \cdot 800}{2} \right)^2 = 0,11$$

$Q_r < K_{p_2} = 2,43$  donc l'équilibre est favorable dans le sens direct et donc impossible dans le sens inverse : on peut conclure qu'il n'y aura pas formation de  $\text{NH}_4\text{I (s)}$ . ( $\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q_r = RT \ln (Q_r / K_{p_2}) < 0$ ).

\*